

Pb-Mg-Al 合金腐蚀机理的电子理论研究*

段永华^{1)2)†} 孙勇¹⁾ 何建洪¹⁾²⁾ 彭明军¹⁾²⁾ 郭中正¹⁾²⁾

1) (昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093)

2) (昆明理工大学云南省新材料制备与加工重点实验室, 昆明 650093)

(2011 年 5 月 31 日收到; 2011 年 7 月 4 日收到修改稿)

为了了解 Pb-Mg-Al 合金腐蚀的物理本质, 本文采用基于第一性原理的赝势平面波方法系统地计算了 Pb-Mg-Al 合金中各物相的结合能、费米能级和局域态密度等电子结构参数, 分析了合金的电化学腐蚀机理. 计算结果表明: Pb-Mg-Al 合金中各主要组成物相稳定性大小关系为 $Mg_{17}Al_{12} > Mg_2Pb > Mg$; Mg, Mg_2Pb 和 $Mg_{17}Al_{12}$ 的费米能级存在 $E_f(Mg) > E_f(Mg_2Pb) > E_f(Mg_{17}Al_{12})$ 的关系, 说明 Mg 最容易失去电子, Mg_2Pb 次之, $Mg_{17}Al_{12}$ 最难; 局域态密度表明, 在同样的外界条件下, 体系中 Mg 相和 Mg_2Pb 相对于 $Mg_{17}Al_{12}$ 均处于不稳定的状态, 容易失去电子, 即容易发生腐蚀. Pb-Mg-Al 合金体系中不同物相的费米能级差构成了电化学腐蚀的电动势, 导致电子从费米能级高的 Mg 相和 Mg_2Pb 相流向费米能级低的 $Mg_{17}Al_{12}$ 相, 使 Pb-Mg-Al 合金发生腐蚀.

关键词: Pb-Mg-Al 合金, 第一性原理, 局域态密度, 腐蚀机理

PACS: 61.50.Lt, 71.15.Mb, 71.20.-b, 81.65.Kn

1 引言

铅的理论再结晶温度低于常温, 因此铅在常温下就会产生回复与再结晶. 传统的强化技术^[1,2]如固溶强化、加工应变强化对铅及其合金不适用. 传统铅合金大多是以固溶体为基的第二相颗粒增强复合材料^[3,4], 无法满足结构材料的要求. 因此, 为了获得强度和硬度较高的新型铅基合金, 满足结构功能一体化的要求, 课题组制备出新型的 Pb-Mg-Al 合金, 合金的主要物相为 Mg_2Pb , $Mg_{17}Al_{12}$ 和 Mg, 由于合金含有大量金属间化合物, 其强度得到大幅提升^[5].

国内外对铅基 Pb-Mg-Al 合金的研究较少, 主要集中在含 Pb, Al 的镁基合金. Cacciamani 等^[6]对 Mg-Pb 合金的热力学性质进行了研究; 王瑞吉等^[7]研究了热处理对 Mg-Pb 二元铸态镁基合金组织和性能的影响及稀土元素钕对该合金的影响, 表明合理的热处理制度和少量稀土元素都可以改善 Mg-Pb 合金的力学性能. 王乃光等^[8,9]研究了镁基 Mg-Al-Pb 合金的电化学和腐蚀行为, 发现 Mg-6%Al-5%Pb 阳极材料的析氢主要发生在被腐蚀区. 张国英等^[10-13]从电子理论层面研究了镁基和铝

基等合金中不同体系的电子结构和腐蚀机理, 得出不同物相、元素以及成分区域的费米能级不同, 导致镁基和铝基合金发生腐蚀. 而 Pb-Mg-Al 合金腐蚀及其电子理论的相关研究鲜有报道, 仅有论文作者所在课题组研究了稀土元素 Ce 对 Pb-Mg-Al 合金组织与耐蚀性的影响^[14], 研究表明稀土元素 Ce 的成分范围 (质量百分比) 为 0.4%—1.0% 时, 能在一定程度上提高 Pb-Mg-Al 合金的耐蚀性, 并未对 Pb-Mg-Al 合金的腐蚀机理展开相关理论研究. 为了获得提高 Pb-Mg-Al 合金的腐蚀性能的有效途径, 拓展其应用范围, 必须要了解其腐蚀发生的物理本质. 本文采用赝势平面波和广义梯度近似条件对 Pb-Mg-Al 合金各主要物相的结合能、费米能级和局域态密度进行计算, 从电子结构的角度对 Pb-Mg-Al 合金腐蚀机理进行分析和讨论, 揭示其腐蚀的物理本质, 为深入开展 Pb-Mg-Al 合金腐蚀研究提供科学依据.

2 计算方法与模型

2.1 计算方法

采用基于密度泛函理论的平面波赝势方法^[15],

* 国家自然科学基金 (批准号:50871049) 资助的课题.

† E-mail: 19508150@sina.com.cn

从第一性原理出发,选择广义梯度近似(GGA)下的PBE(Perdew Burke-Ernzerhof)泛函^[16]来描述交换关联能.平面波计算的最大截止能 Mg_2Pb 为 440 eV, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 为 340 eV, Mg 为 400 eV; 计算收敛精度 Mg_2Pb 和 Mg 为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$; BZ 区 k 矢量的选取 Mg_2Pb 为 $4 \times 4 \times 4$, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 为 $6 \times 6 \times 8$, Mg 为 $9 \times 9 \times 6$; 原子平均受力不大于 $0.01 \text{ eV} \cdot \text{nm}^{-1}$, 电子总能自洽用 Pulay 密度混合算法^[17]. 本计算工作用 Dmol³ 模块完成.

晶体的结合能定义为由原子结合生成晶体所释放的能量或将晶体拆散成中性原子所消耗的能量.结合能越低,晶体越稳定.结合能 (E_c) 计算采用公式^[18]为

$$E_c = 1/n[E_{\text{total}} - (xE_A + yE_B)], \quad (1)$$

式中 E_{total} 为晶胞计算总能量, E_A, E_B 为 A, B 原子总能量, x, y 为体系 AxBy 的化学计量比, n 为计算晶体中总的原子数.

2.2 晶体结构与模型

Mg_2Pb 具有反萤石结构 (Anti- CaF_2 , cF12), 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 晶格常数: $a = 6.836 \text{ \AA}$. Pb 原子占据点 (0, 0, 0), Mg 原子分别占据点 $a/4(1, 1, 1)$ 和点 $3a/4(1, 1, 1)$ ^[19]. $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 是 A12 型的 α -Mn 体心立方结构, 空间群为 $I43m$, 其晶格参数为 $a = b = c = 10.54 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ^[20]. 晶胞模型如图 1 所示.

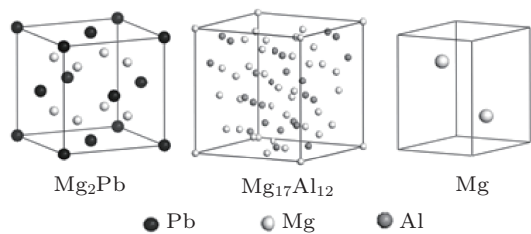


图 1 Pb-Mg-Al 合金中主要物相的晶体结构模型

3 计算结果与讨论

3.1 结合能

根据 (1) 式计算 Pb-Mg-Al 合金中各组成物相的结合能结果见表 1. 由表 1 可知, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 结合能的计算结果与文献 [21] 的计算结果符合. 各组成物相的结合能大小依次为 $E_{c(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})} < E_{c(\text{Mg}_2\text{Pb})} < E_{c(\text{Mg})}$, 说明在 Pb-Mg-Al 合金中, 三种组成物相稳定性大小关系

为 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} > \text{Mg}_2\text{Pb} > \text{Mg}$. Mg 的稳定性最差, 与 Cl^- 或 OH^- 离子最容易发生反应而导致腐蚀破坏, Mg_2Pb 次之.

表 1 $\text{Mg}, \text{Mg}_2\text{Pb}$ 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的结合能

名称	$E_c(\text{eV}/\text{atom})$	
	本文计算结果	文献
Mg_2Pb	-2.45	
$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$	-2.68	-2.65 ^[21]
Mg	-1.78	

3.2 费米能级

合金腐蚀通常是一个复杂的电化学过程. 根据电子理论, 电子占据能级遵循能量最低原理, 即电子首先占据能量低的能级, 然后再占据能量高的能级. 费米能级表示电子填充的最高水平. 处于费米能级位置的电子首先失去, 且费米能级越高, 电子越容易失去. 不同合金的显微组织结构不同, 加之合金元素在合金中的不均匀分布, 造成不同组织的费米能级存在差异, 使不同区域的电位产生变化——高费米能级区电位变低, 低费米能级区电位变高, 进而在合金的不同区域之间建立起电位差. 在腐蚀介质作用下, 以高费米能级区作为阳极, 低费米能级区作为阴极组成腐蚀原电池, 从而导致催化腐蚀过程的产生^[11,13].

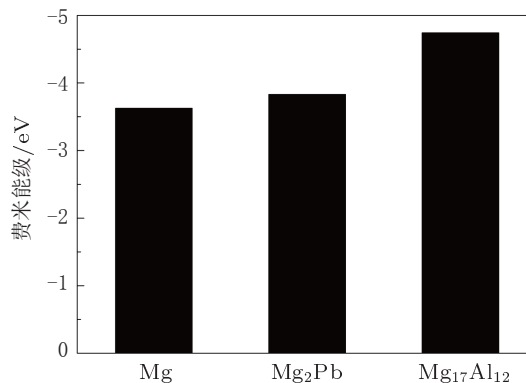


图 2 Mg, Mg_2Pb 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的费米能级

本文采用第一性原理广义梯度近似(GGA)计算的 Pb-Mg-Al 合金三种主要组成相 Mg 相、 Mg_2Pb 以及 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的费米能级见图 2. 由图 2 可知, $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的费米能级低于 Mg 相和 Mg_2Pb 相晶粒的费米能级, 即它们之间的大小关系依次为 $E_f(\text{Mg}) > E_f(\text{Mg}_2\text{Pb}) > E_f(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$.

从物理微观的角度上来看, 原子核外的电子是费米子, 服从费米-狄拉克统计, 在多电子原子中, 决定电子所处状态的准则有三条: 一是泡利

不相容原理；二是能量最小原理；三是洪特规则，又称为最多轨道原则。其次由于各个原子的种类和结构不同，以及主、次量子数的不同，导致不同体系的费米能级不同，即基态时可以处的最高能级的位置是不同的。一个体系的费米能级越高，就越容易失去外层电子，也就越容易与周围的其他金属发生腐蚀^[22]；不同物质的腐蚀电位也与它们的费米能级有关，即费米能级愈高，腐蚀电位愈小。 Mg 、 Mg_2Pb 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的费米能级存在 $E_f(\text{Mg}) > E_f(\text{Mg}_2\text{Pb}) > E_f(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ 的关系，由此得出 Mg 、 Mg_2Pb 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 得失电子的难易程度为 Mg 最容易失去电子， Mg_2Pb 次之， $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 最难； Mg 、 Mg_2Pb 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的腐蚀电位大小关系应为 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} > \text{Mg}_2\text{Pb} > \text{Mg}$ 。因此，当合金中析出 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 时，电子从费米能级高的 Mg 相流向费米能级低的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相，腐蚀电位低的 Mg 相为阳极，腐蚀电位高的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相为阴极。 Pb-Mg-Al 合金的腐蚀就是 Mg 相被氧化的过程，即 Mg 失去电子成为 Mg^{2+} 离子而溶解的过程，失去的电子流到到阴极，在阴极发生还原反应。当合金表面的 Mg 相受到腐蚀减少后，腐蚀电位高的 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相与腐蚀电位低的 Mg_2Pb 相形成了以 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相为阴极， Mg_2Pb 相为阳极的原电池，使得 Mg_2Pb 相发生腐蚀破坏。

在 3.5%NaCl 溶液中， Mg 与 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的自腐蚀电位分别为 -1.669 V ^[23] 和 -1.200 V ^[24]，而本文通过实验发现 Mg_2Pb 的自腐蚀电位为 -1.511 V ，它们之间自腐蚀电位大小关系与费米能级理论相符。 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相与 Mg 相的自腐蚀电位差为 0.469 V ， $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相与 Mg_2Pb 相的自腐蚀电位差为 0.311 V ，说明 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相 - Mg 相构成的腐蚀原电池的电动势 E 高于 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相 - Mg_2Pb 相，其腐蚀动力根据 $\Delta G = -nFE$ ， $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相 - Mg 相构成的原电池腐蚀动力大于 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相 - Mg_2Pb 相，说明 Mg 相先于 Mg_2Pb 相发生腐蚀。同时， Pb-Mg-Al 合金在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀实验表明，腐蚀刚开始时， Mg 相发生点蚀并伴有气泡产生。随着腐蚀的继续，点蚀逐步扩展为局部腐蚀， Mg 相出现了表层脱落现象。此时腐蚀转移至 Mg_2Pb 相， Mg_2Pb 相局部出现蚀坑。

3.3 局域态密度

图 3 为 Mg 、 Mg_2Pb 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的局域态密度。从图 3 可以看出，在局域态密度最大的地方，

即轨道能级数最大的地方，由 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ ， Mg_2Pb 到 Mg ，逐渐向能量高的区域移动，在局域态密度达到最大值的时候，它们的能量分别为 1.632 eV ， 2.980 eV 和 5.193 eV ， Mg 的能量大大高于 Mg_2Pb 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的能量，就是说 Mg 的核外电子分布在能量高的区域的概率比较大。在同样的外界条件下，体系中 Mg 相和 Mg_2Pb 相对于 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 均处于不稳定的状态，更容易失去电子，即更容易进行氧化还原反应，相比其他物质更容易发生腐蚀。

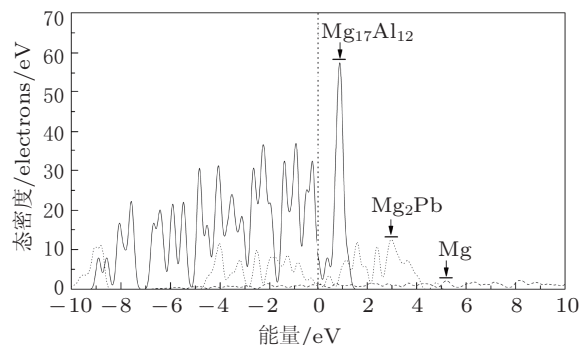


图 3 Mg 、 Pb 、 Mg_2Pb 和 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 的局域态密度

4 结论

采用基于第一性原理的赝势平面波方法系统地计算了 Pb-Mg-Al 合金中各物相的结合能、费米能级和局域态密度等电子结构参数，从电子结构的角度对 Pb-Mg-Al 合金腐蚀机理进行分析和讨论，得出以下结论：

1. 结合能计算可知， Pb-Mg-Al 合金中各主要组成物相稳定性大小关系为 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} > \text{Mg}_2\text{Pb} > \text{Mg}$ 。 Mg 稳定性最差，最容易发生腐蚀反应； Mg_2Pb 的稳定性次之，也容易发生腐蚀破坏。

2. $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的费米能级低于 Mg 相和 Mg_2Pb 相的费米能级。腐蚀刚开始时， Mg 相为阳极，与 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相为阴极构成腐蚀原电池发生反应。当合金表面的 Mg 相受到腐蚀减少后， $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相与 Mg_2Pb 相形成了以 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相为阴极， Mg_2Pb 相为阳极的原电池，使得 Mg_2Pb 相发生腐蚀破坏。

3. 局域态密度表明，在同样的外界条件下，体系中 Mg 相和 Mg_2Pb 相对于 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 均处于不稳定的状态，容易失去电子，即容易进行氧化还原反应，发生腐蚀。

- [1] Hofmann W 1970 *Lead and lead alloys*(New York: Springer-Verlag) p263
- [2] Blaskett D R, Boxall D 1990 *Lead and its alloys*(West Sussex: Ellis Horwood Ltd) p15
- [3] Moseley P T 1996 *Journal of Power Sources* **59** 81
- [4] Zhong S, Liu H K, Dou S X, Skyllas-Kazacos M 1996 *Journal of Power Sources* **59** 123
- [5] Duan Y H, Sun Y, Peng M J 2009 *Materials Review* **23** 47 (in Chinese) [段永华, 孙勇, 彭明军 2009 材料导报 **23** 47]
- [6] Cacciamani G, Borzone G, Saccone A, Ferro R 1989 *Journal of the Less-Common Metals* **154** 109
- [7] Wang R J, Zhao H F 2007 *Res. Studies Foundry Equip.* **2** 6 (in Chinese)[王瑞吉, 赵浩峰 2007 铸造设备研究 **2** 6]
- [8] Wang N G, Wang R Ch, Peng Ch Q, Feng Y, Zhang X Y 2011 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **21** 1314(in Chinese)[王乃光, 王日初, 彭超群, 冯艳, 张翔宇 2011 中国有色金属学报 **21** 1314]
- [9] Wang N G, Wang R Ch, Peng Ch Q, Feng Y, Zhang X Y 2010 *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **20** 1936
- [10] Zhang G Y, Zhang H, Fang G L, Yang L N 2009 *Acta Metallurgica Sinica* **45** 687(in Chinese)[张国英, 张辉, 方戈亮, 杨丽娜 2009 金属学报 **45** 687]
- [11] Zhang G Y, Zhang H, Zhao Z F, Li Y C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2439 (in Chinese) [张国英, 张辉, 赵子夫, 李昱材 2006 物理学报 **55** 2439]
- [12] Zhang G Y, Zhang H, Fang G L, Li Y C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5288(in Chinese)[张国英, 张辉, 方戈亮, 李昱材 2006 物理学报 **54** 5288]
- [13] Zhang G Y, Zhang H, Liu Y X, Zhao Z F, Li Y C 2007 *China Foundry Machinery Technology* **4** 13 (in Chinese)[张国英, 张辉, 刘艳侠, 赵子夫, 李昱材 2007 中国铸造装备与技术 **4** 13]
- [14] Lu L, Sun Y, Duan Y H, Zhao R L, Yin G X 2010 *Metallic Functional Materials* **17** 25 (in Chinese)[鲁俐, 孙勇, 段永华, 赵如龙, 殷国祥 2010 金属功能材料 **17** 25]
- [15] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J Phys: Condens Matter* **14** 2717
- [16] Marlo M, Milman V 2000 *Phys. Rev. B* **62** 2899
- [17] Ren C Y, Shein K I, Ivannovskii A L 2004 *Physica B* **349** 136
- [18] Duan Y H, Sun Y, Feng J, Peng M J 2010 *Physica B* **405** 701
- [19] Ramachandran V, Ibrahim M Md 1982 *Journal of Temperature Physics* **47** 351
- [20] Zhang M X, Kelly P M 2005 *Acta Mater* **53** 1085
- [21] Zhou D W, Peng P, Zhuang H L, Hu Y J, Liu J Sh 2004 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **15** 546 (in Chinese)[周惦武, 彭平, 庄厚龙, 胡艳军, 刘金水 2004 中国有色金属学报 **15** 546]
- [22] Li Y C, Zhang G Y, Wei D, He J Q 2007 *Journal of Shenyang Normal University (Natural Science)* **25** 25 (in Chinese) [李昱才, 张国英, 魏丹, 何君琦 2007 沈阳师范大学学报 (自然科学版) **25** 25]
- [23] Zhou X H, Wei Zh L, Chen Q R, Chen K Sh, Huang Y W 2006 *Corrosion and Protection* **27** 487 (in Chinese) [周学华, 卫中领, 陈秋荣, 陈开生, 黄元伟 2006 腐蚀与防护 **27** 487]
- [24] Ding W J, Xiang Y Z, Chang J W, Peng Y H 2009 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **19** 1713 (in Chinese)[丁文江, 向亚贞, 常建卫, 彭颖红 2009 中国有色金属学报 **19** 1713]

Electronic theory of the mechanism of corrosion of Pb-Mg-Al alloy*

Duan Yong-Hua^{1)2)†} Sun Yong¹⁾ He Jian-Hong¹⁾²⁾
Peng Ming-Jun¹⁾²⁾ Guo Zhong-Zheng¹⁾²⁾

1) (Faculty of Material Science and Technology, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

2) (Key Lab of Advanced Materials of Yunnan Province, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(Received 31 May 2011; revised manuscript received 4 July 2011)

Abstract

The cohesive energies, Fermi energies and local density of states (LDOS) are calculated by the first-principles based on pseudopotential plane wave method in this paper to investigate the physical nature of corrosion of Pb-Mg-Al alloy. The mechanism of electrochemical corrosion is analyzed according to the calculated electronic structure parameters. The results show that the stable phase in Pb-Mg-Al alloy is $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12} > \text{Mg}_2\text{Pb} > \text{Mg}$. The Fermi energy (E_f) values of these phases with $E_f(\text{Mg}) > E_f(\text{Mg}_2\text{Pb}) > E_f(\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12})$ indicate that Mg is most likely to lose electrons while $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ is difficult. LDOS result reveals that Mg and Mg_2Pb phases are unstable compared with $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ in the same external conditions, they are more likely to lose electrons and easier to corrode. The difference in Fermi energy between different phases in Pb-Mg-Al alloy forms the electrodynamic force of the electrochemical corrosion, which leads electrons to flow from the Mg and Mg_2Pb phases with higher Fermi energy to $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ phase with lower Fermi energy, further to corrode in Pb-Mg-Al alloy.

Keywords: Pb-Mg-Al alloy, first-principle, LDOS, mechanism of the electrochemical corrosion

PACS: 61.50.Lt, 71.15.Mb, 71.20.-b, 81.65.Kn

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50871049).

† E-mail: 19508150@sina.com.cn